

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09180721 A**

(43) Date of publication of application: 11 . 07 . 97

(51) Int. Cl.

H01M 4/58**C01B 31/02****H01M 4/02****H01M 4/04****H01M 10/40**(21) Application number: **07342849**

(22) Date of filing: 28 . 12 . 95

(71) Applicant: **MTSUI PETROCHEM IND
LTD SONY CORP**(72) Inventor: **HIBARA AKIO
YOKOYAMA KEIICHI
FUJITA SHIGERU
KOMARU TOKUO**

(54) **ELECTRODE FOR LITHIUM BATTERY,
MANUFACTURING METHOD THEREFOR,
ELECTROCHEMICAL APPARATUS, AND
MANUFACTURING METHOD THEREFOR**

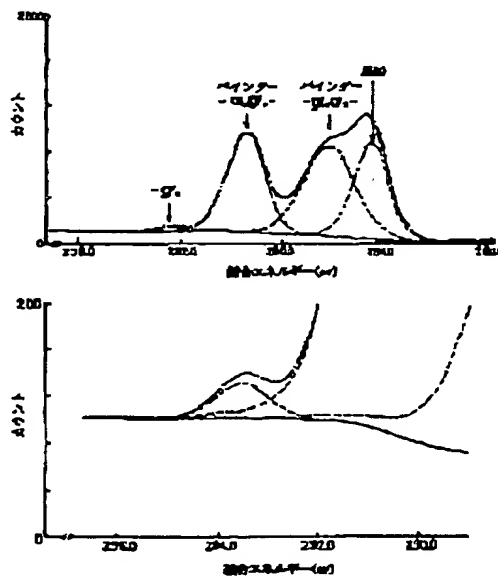
in the case of using an electrolytic liquid containing phosphoric acid ester.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To widen the option of solvents for electrolytic solutions to be used in an electrode made of a carbon material which can be doped and dedoped a lithium ion.

SOLUTION: A carbon material which can be doped and dedoped with lithium ions is used as a component material of an electrode for a lithium battery and the carbon material has the peak of the inner-most shell electrons (C1s) in a range shifted to higher energy side by 6.5-11.5eV than the carbon-carbon bond energy of C1s of carbon atoms, which compose the carbon material, as the standard in the case the surface of the carbon material is measured by x-ray photoelectron spectroscopy. The carbon material is obtained by electrochemical reduction treatment for a carbon material, which can be doped and dedoped a lithium ion, using an electrolytic liquid produced by dissolving a lithium salt in an aqueous solvent containing a carbonic acid ester substituted with fluorine, and doping and dedoping the lithium ion can be carried out sufficiently



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-180721

(43) 公開日 平成9年(1997)7月11日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 4/58			H 0 1 M 4/58	
C 0 1 B 31/02	1 0 1		C 0 1 B 31/02	1 0 1 Z
H 0 1 M 4/02			H 0 1 M 4/02	B
4/04			4/04	A
10/40			10/40	Z
審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 13 頁)				

(21) 出願番号 特願平7-342849

(22) 出願日 平成7年(1995)12月28日

(71) 出願人 000005887

三井石油化学工業株式会社

東京都千代田区蔵が岡三丁目2番5号

(71) 出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72) 発明者 松原 昭男

千葉県袖ヶ浦市長浦字拓二号580番地32

三井石油化学工業株式会社内

(72) 発明者 横山 恵一

千葉県袖ヶ浦市長浦字拓二号580番地32

三井石油化学工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 守谷 一雄 (外1名)

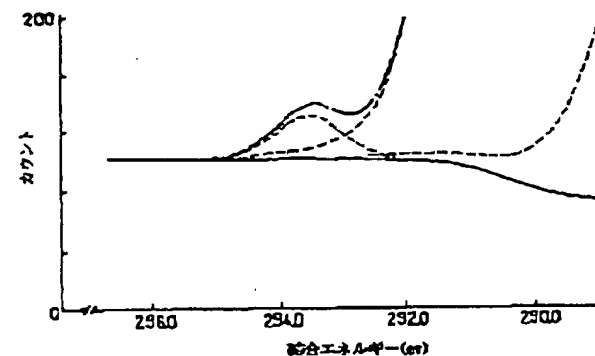
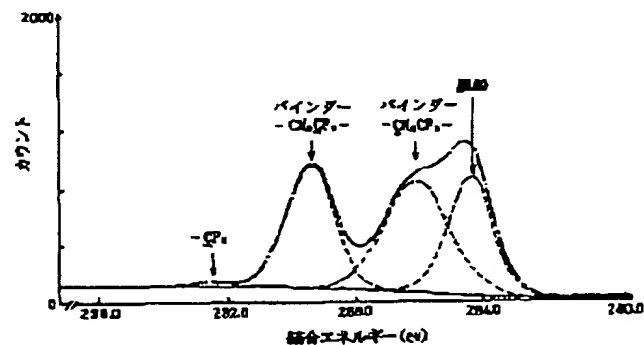
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム電池用電極とその製造方法及び電気化学装置とその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 リチウムイオンをドーブ・脱ドーブ可能な炭素材料からなる電極において、使用可能な電解液溶媒の選択の自由度を広げる。

【解決手段】 リチウム電池用電極の構成材料として、リチウムイオンをドーブ・脱ドーブ可能な炭素材料であって、炭素材料の表面をX線光電子分光法にて測定した場合に、炭素材料を構成する炭素原子の最内核電子 (C 1s) の炭素-炭素結合エネルギーを基準として高いエネルギー側に6.5~11.5 eVシフトした範囲にC 1sのピークを有する炭素材料を使用する。この炭素材料は、リチウムイオンをドーブ・脱ドーブ可能な炭素材料に、フッ素置換炭酸エステル化合物を含む非水溶媒にリチウム塩を溶解した電解液を使用して電気化学的還元処理を行なうことによって得られ、リン酸エステルを含む電解液を使用してもリチウムイオンを十分にドーブ・脱ドーブできる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】リチウムイオンをドーブ・脱ドーブ可能な炭素材料を含むリチウム電池用電極において、前記炭素材料として、炭素材料の表面をX線光電子分光法にて測定したときの結合エネルギーが、前記炭素材料を構成する炭素-炭素結合のみを有する炭素原子の最内核電子(1s軌道)の結合エネルギーを基準として高エネルギー側に6.5～11.5eVシフトした範囲に炭素原子の最内核電子のピークを有する炭素材料を用いることを特徴とするリチウム電池用電極。

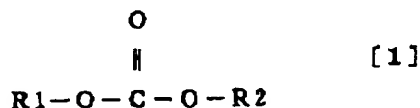
【請求項2】前記炭素材料の炭素原子の最内核電子の結合エネルギーのピークが、炭素-炭素結合のみを有する炭素原子の最内核電子の結合エネルギーを基準として高エネルギー側に7.5～8.5eVシフトした範囲に存することを特徴とする請求項1記載のリチウム電池用電極。

【請求項3】リチウムイオンをドーブ・脱ドーブ可能な炭素材料を含むリチウム電池用電極において、前記炭素材料はその表面にフッ素置換炭素を含む表面層が形成されていることを特徴とするリチウム電池用電極。

【請求項4】リチウムイオンをドーブ・脱ドーブ可能な炭素材料に、フッ素置換炭酸エステル化合物を含む非水溶媒にリチウム塩を溶解した電解液を使用して電気化学的還元処理を行なうことを特徴とする請求項1ないし請求項3いずれか1項記載のリチウム電池用電極の製造方法。

【請求項5】前記フッ素置換炭酸エステル化合物が、一般式[1]で表されることを特徴とする請求項4記載のリチウム電池用電極の製造方法。

【化1】



(式中R1は炭素数が1～4個のアルキル基またはフッ素原子置換アルキル基を表し、R2は炭素数が2～4個のフッ素原子置換アルキル基を表す。)

【請求項6】少なくともリチウムイオンをドーブ・脱ドーブ可能な炭素材料からなる電極と、リチウムイオンの供給源となる対極と、非水溶媒にリチウム塩を溶解した電解液を有する電気化学装置において、前記炭素材料からなる電極が請求項1ないし請求項3いずれか1項記載の電極であることを特徴とする電気化学装置。

【請求項7】前記電解液がリン酸エステルを含有することを特徴とする請求項6記載の電気化学装置。

【請求項8】少なくともリチウムイオンをドーブ・脱ドーブ可能な炭素材料からなる電極と、リチウムイオンの供給源となる対極と、非水溶媒にリチウム塩を溶解した電解液を有する電気化学装置を製造する際、フッ素置換アルキル基を有する化合物を含有する電解液を使用して

前記電気化学装置の充電及び放電を行ない前記炭素材料を酸化・還元した後、前記電解液をリン酸エステルを含有する電解液に変更することを特徴とする請求項7記載の電気化学装置の製造方法。

【請求項9】前記フッ素置換アルキル基を有する化合物を含有する電解液がフッ素置換炭酸エステル化合物であることを特徴とする請求項8記載の電気化学装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

10 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非水電解液電池、コンデンサ等の電気化学装置に使用される炭素材料からなる電極およびその製造方法、さらに炭素材料からなる電極を用いた電気化学装置及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来から非水電解液を用いた電池は、高電圧、高エネルギー密度を有し、且つ貯蔵性などの信頼性に優れているため、民生用電子機器の電源として広く用いられている。このような電池に使用される電極物質の中でも、リチウムは最も高い還元能力を持ち、原子量が小さく単位体積当りの充填量が高い。従って、金属リチウムを負極に使用すると、最も高いエネルギーを持つ電池を得ることができる。

【0003】しかし、金属リチウム、またはリチウム合金の電極は、充放電を繰返すと電解液中のリチウムイオンが不均一に電極上に析出し、デンドライトと呼ばれる針状の反応性の高い金属が析出し堆積する場合が多い。このようなリチウム金属を電極に使用した電池の問題点を解決するために、電池の負極に炭素材料を使用し、正極にLiCoO₂、LiNiO₂、LiMnO₂等のリチウムと遷移金属の複合酸化物を使用した、ロッキングチェア型と呼ばれる二次電池が開発された。このロッキングチェア型の電池においてはリチウムは充放電時にイオン状態のまま炭素負極と金属酸化物正極間を往来するのみで、金属状態にならないためデンドライトが生成しない。このため安全性が向上し、過充電、外部ショート、釘刺し、押しつぶし等の実験によっても安全性が確認され、民生用高エネルギー電池として広く出回ることになった。

40 【0004】このような電池は今後も更に高エネルギー化することが期待され、種々の試みがなされているが、その試みの一つとして、炭素電極へのリチウムイオンの吸蔵量を高める取組みがなされている。例えば、真密度が高く理論上の限界値近くまでリチウムイオンを吸蔵できる黒鉛や黒鉛化度の高い炭素を使用する研究(J. Electrochem. Soc., Vol. 140, No. 9(1993), 2490-2498)や、リチウムイオンを黒鉛の理論吸蔵量以上にドーブできる非晶質炭素やポリアセンなどのパイロポリマーを負極に使用する研究(Synthetic Metals, 62(1994), 153-158)が盛んになされている。

【0005】一方、これらの電池は高電圧を発生するため、使用される電解液は電気分解され難い必要があり、電解液の面からの研究も種々なされている。例えば負極に炭素材料を使用し、正極に LiCoO_2 等のリチウムと遷移金属との複合酸化物を使用した電池では、耐電圧の高い非プロトン性の有機溶媒にリチウム塩を溶解したものが使用されている。

【0006】また今後のさらなるエネルギーの高密度化、電池の大型化に対応するためには、安全性をさらに向上することが課題の一つであり、このため自己消火性のある化合物として知られるリン酸エステル類を電解液に添加して電解液を難燃化することなどが提案されている（特開平4-184870号公報）。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、炭素材料を電極とする電池に使用する電解液としては、十分な耐電圧を持つことに加えて炭素材料上で分解反応が起こらないことが必要である。しかるに電解液の含有成分によっては炭素材料上で分解反応が起こることがあり、この分解反応のため炭素材料にリチウムイオンを十分にドーブ・脱ドーブできず、電池性能が低下する場合が多いことが知られている。

【0008】例えば、粉末X線回折の(002)面間隔が3.4Å以下の黒鉛や黒鉛化度の高い炭素材料では、炭酸プロピレンを主成分に含んだ電解液を使用した場合、溶媒の分解が起こり、リチウムイオンのドーブ・脱ドーブが妨害される。また前述したように電池の安全性を高めるために自己消火性のあるリン酸エステル類を20体積%以上添加した場合、黒鉛や非晶質炭素を問わず炭素材料へのリチウムイオンのドーブ・脱ドーブの効率やエネルギー密度が低下することが判明した。

【0009】このため、炭素材料を電極に使用する二次電池に対しては、電解液として、耐電圧が高く、且つリチウムイオンを十分にドーブ・脱ドーブできるもののみが適用可能であって、適用可能な電解液の種類が限定され、リン酸エステル類を多量に含有する電解液により難燃化の向上や、電池特性の向上などの機能を付与することができないことが問題となっていた。

【0010】本発明は上記の問題点に鑑みなされたもので、従来においては炭素材料にリチウムイオンを十分にドーブ・脱ドーブできなかった電解液を使用しても、リチウムイオンを十分にドーブ・脱ドーブできる炭素材料からなる電極を提供することを目的とし、これにより、電池等における電解液溶媒選択の自由度を広げ、電池特性の向上や難燃化などの所望の機能を電池に適宜付与することを可能にすることを目的とする。

【0011】より詳しくは、自己消火性を持つリン酸エステルを電解液に使用しても十分にドーブ・脱ドーブできる炭素材料からなる電極を提供するものである。また、リン酸エステルを含む電解液を使用しても充分な性

能を示す電気化学的装置を提供するものである。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、炭素材料を電極に使用した電池における電解液溶媒選択の自由度を広げることにについて鋭意研究を行った。この結果、炭素材料の表面をX線光電子分光法にて測定したとき、炭素材料を構成する炭素原子の最内核電子（以下、 C1s と記載する）の炭素-炭素結合エネルギーよりも、6.5～11.5 eV高いエネルギー側にシフトしたところに、 C1s の結合エネルギーピークを有する炭素材料は、リン酸エステルを含む電解液を使用してもリチウムイオンを十分にドーブ・脱ドーブできるようになることを見出した。

【0013】即ち、本発明のリチウム電池用電極は、リチウムイオンをドーブ・脱ドーブ可能な炭素材料を含むリチウム電池用電極において、炭素材料の表面をX線光電子分光法にて測定したとき、炭素材料を構成する C1s の炭素-炭素結合エネルギーよりも高エネルギー側に6.5～11.5 eVシフトした範囲に C1s の結合エネルギーのピークを有するものであり、具体的には、炭素材料を構成する炭素原子の C1s の結合エネルギーを284.5 eVとしたとき、291～295 eVの範囲に C1s のピークを有するものである。好適には、炭素-炭素結合エネルギーよりも高エネルギー側に7.5～8.5 eVシフトした範囲にピークを有する炭素材料を用いるものである。

【0014】一般にX線光電子分光法によれば、内核電子の結合エネルギーはほぼ個々の原子に特有の値を示すが、原子のおかれた化学的環境によってその値はいくらかシフトすることが知られており、このシフトしたピークを検出することにより炭素原子に結合した原子ないし基を同定することができる。このような同定法によれば、本発明の炭素材料に見られるピークは、フッ素又はフッ素が結合した炭素が3原子以上結合した炭素に起因する特徴的なものである。それ以外の場合は、いずれの場合も291 eV未満に C1s のピークを有する。このことから、このピークを有する炭素材料は表面にフッ素置換炭素を含む表面層が形成されていると考えられる。

【0015】即ち、本発明のリチウム電池用電極は、リチウムイオンをドーブ・脱ドーブ可能な炭素材料を含むリチウム電池用電極において、炭素材料の表面にフッ素置換炭素を含む表面層が形成されている炭素材料を用いるものである。表面にこのような特定の表面層が形成されている炭素材料は、リン酸エステル類を含む電解液のように従来の炭素材料ではリチウムイオンを十分にドーブ・脱ドーブできない電解液を使用した場合にも、ドーブ・脱ドーブ特性が阻害されにくくなる。この表面層の作用は次のように考えられる。

【0016】即ち、従来の表面処理を行わない炭素材料からなる電極においてリチウムイオンを十分にドーブ・

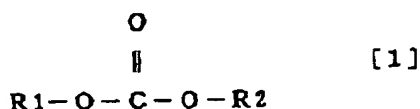
脱ドーブができない電解液を使用した場合、炭素材料上で溶媒が多量に分解し炭素材料表面に溶媒の分解堆積物が生成して炭素材料表面と電解液の界面抵抗が大きく増大することにより、また、炭素材料からなる電極中で溶媒が分解してガスが発生しその圧力により炭素材料からなる電極の構造が破壊される等により、ドーブ・脱ドーブが妨害されると考えられている。

【0017】これに対して、フッ素置換アルキル基を有する化合物を含有する非水電解液を使用して炭素材料からなる電極を電気化学還元処理すると、炭素材料表面の電気化学的活性部位にフッ素置換炭素を含む表面層が形成される。この表面層はリチウムイオンは透過するが溶媒は透過せず、しかも充分薄いために界面抵抗もそれほど増大させないものと考えられる。そして、この表面層が形成された炭素材料においては、この表面層によって電解液溶媒と炭素材料表面との直接の接触が防止されるため、電気化学還元時に従来の炭素材料上で多量に分解して悪影響を及ぼした溶媒を使用しても、溶媒の分解が抑制され炭素材料に悪影響を及ぼさなくなると考えられる。

【0018】本発明のリチウム電池用電極の製造方法は、リチウムイオンをドーブ・脱ドーブ可能な炭素材料に、フッ素置換炭酸エステル化合物を含む非水溶媒にリチウム塩を溶解した電解液を使用して電気化学的還元処理を行なうものである。好適には、フッ素置換炭酸エステル化合物が、一般式〔1〕で表されるものである。

【0019】

〔化2〕



【0020】（式中R1は炭素数が1～4個のアルキル基またはフッ素原子置換アルキル基を表し、R2は炭素数が2～4個のフッ素原子置換アルキル基を表す。）本発明の方法によれば、炭素材料の、リチウムイオンのドーブ・脱ドーブに関わる電気化学活性部位のみに、もれなく表面層を形成することができる。本発明の電気化学装置は、上述した炭素材料を電極として用いたものであり、具体的には少なくともリチウムイオンをドーブ・脱ドーブ可能な炭素材料からなる電極と、リチウムイオンの供給源となる対極と、非水溶媒にリチウム塩を溶解した電解液を有するものであり、炭素材料としてその表面をX線光電子分光法にて測定したとき、炭素材料を構成するC1sの炭素-炭素結合エネルギーを基準として高エネルギー側に6.5～11.5 eVシフトした範囲にC1sの結合エネルギーのピークを有するもの、すなわち表面にフッ素置換炭素を含む表面層が形成されているものを用いる。好適には、電解液がリン酸エステルを含有するものである。

【0021】本発明の電気化学装置は、フッ素置換炭素を含む表面層を有する炭素材料から成る電極を使用しているため、この表面層による前述的作用により、従来は分解性のため電解液に適さなかった電解液を使用しても、十分なエネルギー密度及びサイクル特性を確保することができる。特に、電解液に自己消火性を有するリン酸エステルを含有することにより、電解液が難燃化されて従来の電気化学装置である電池よりも安全性が向上する。

10 【0022】さらに、本発明の電気化学装置の製造方法は、少なくともリチウムイオンをドーブ・脱ドーブ可能な炭素材料からなる電極と、リチウムイオンの供給源となる対極と、非水溶媒にリチウム塩を溶解した電解液を有する電気化学装置の製造するものであって、フッ素置換アルキル基を有する化合物を含有する電解液を使用して電気化学装置の充電及び放電を行ない炭素材料を酸化・還元した後、電解液をリン酸エステルを含有する電解液に変更するものである。好適には、フッ素置換アルキル基を有する化合物がフッ素置換炭酸エステル化合物であることが望ましい。

20 【0023】

【発明の実施の形態】以下、本発明のリチウム電池用電極を詳細に説明する。本発明のリチウム電池用電極は、その構成材料としてリチウムイオンをドーブ・脱ドーブ可能な炭素材料を含むものであり、このような炭素材料は、好適にはリチウム二次電池の電極の活物質として用いられるものである。そして、炭素材料の表面をX線光電子分光法にて測定したとき、炭素材料を構成する炭素-炭素結合のみを有する炭素原子のC1sより高エネルギー側に6.5～11.5 eVシフトした範囲にC1sのピークを有する炭素材料であり、表面にフッ素置換炭素の表面層を有するものである。

30 【0024】炭素材料としては、黒鉛、非晶質炭素などの炭素の他に、カーボンブラックや有機物の熱処理体なども適用することができ、好適には熱処理温度が700℃程度から2000℃程度までの非晶質炭素、熱処理温度が2000℃以上の黒鉛類似構造炭素材料または黒鉛（これらを以下、黒鉛材料と総称する）を使用することができる。

40 【0025】非晶質炭素は、面間隔が3.4オングストローム以上あり、リチウムイオンが炭素網面間に侵入する抵抗が低いために、電解液選択の幅が広いという特徴がある。また、上述の黒鉛類似構造または黒鉛は、面間隔が3.4オングストローム以下で、真密度が高いためリチウムイオンの単位体積当りの吸蔵量が多いという特徴がある。

50 【0026】このような非晶質炭素の代表例としては、フルフリルアルコール或いはフルフラールのホモポリマー、コポリマー、又は、他の樹脂との共重合によりなるフラン樹脂を焼成し、炭素化したものがある。さらに、

出発原料となる有機材料としては、フェノール樹脂、アクリル樹脂、ハロゲン化ビニル樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアセチレン、ポリ(p-フェニレン)等の共役系樹脂、セルロース及びその誘導体、任意の有機高分子系化合物を使用することができる。また、特定のH/C原子比を有する石油ピッチを不融化し、400℃以上まで熔融することなく固相状態で炭素化することにより非晶質炭素となる。さらに、非晶質炭素にリンを含有させ、リン、酸素、炭素を主成分とした化合物も利用可能である。

【0027】以上の原料有機材料を用いて炭素材料を得る場合、例えば、300~700℃で炭化した後、昇温速度毎分1~100℃、到達温度900~1300℃、到達温度での保持時間0~30時間程度の条件で焼成すればよい。もちろん、場合によっては炭化操作を省略してもよい。本発明に使用する炭素材料は粉碎・分級して負極材料に供されるが、この粉碎は炭化、か焼、高温熱処理の前後、或いは昇温過程の間のいずれで行ってもよい。

【0028】また黒鉛材料としては、天然黒鉛或いは有機材料を炭化し、さらに高温処理された人造黒鉛が使用可能である。この人造黒鉛を生成するに際して出発原料となる代表的な有機材料としては、石炭やピッチがある。更にピッチとなる出発原料としてはポリ塩化ビニル樹脂、ポリビニルアセテート、ポリビニルブチラート、3,5-ジメチルフェノール等がある。

【0029】これら石炭、ピッチは炭素化の途中最高400℃程度で液状で存在し、その温度で保持することで芳香環同士が縮合、多環化して積層配向した状態となり、その後500℃程度以上の温度になると固体の炭素前駆体、即ちセミコークスを形成する。このような過程を液層炭素化過程と呼び、黒鉛類似構造をもつ易黒鉛化炭素の典型的な生成過程である。

【0030】以上の有機材料を出発原料として所望の人造黒鉛を生成するには、例えば、上述の有機材料を窒素等の不活性ガス気流中、300~700℃で炭化した後、不活性ガス気流中、昇温速度毎分1~100℃、到達温度900~1500℃、到達温度での保持時間0~30時間程度の条件でか焼する。このプロセスまで経たものが易黒鉛化性炭素材料であり、これを本発明の黒鉛材料として用いることもできる。この易黒鉛化性炭素材料をさらに2000℃以上好ましくは2500℃以上で熱処理されることによって人造黒鉛を得ることができる。もちろん、場合によっては炭化やか焼操作を省略してもよい。

【0031】尚、得られた黒鉛材料は負極材料として用いることができ、その場合分級或いは粉碎・分級して負極材料に供される。粉碎は炭化、か焼の前後、或いは黒鉛化前の昇温過程の間のいずれで行ってもよく、この場合最終的には粉末状態で黒鉛化のための熱処理が行われ

る。本発明のリチウム電池用電極の形状としては、適用される電池、電気化学装置等により所定の形状とすることができ、繊維状、粒子状、フィルム状等何れであってもよく、何れの場合も、リチウムイオンを十分に吸蔵・放出ができるよう適当な表面積を持つ必要がある。この形状に成形するためには、前述の炭素材料の粒子をバインダーで固めて成形する。このバインダーとしては電解液に溶解しない樹脂であれば使用することができるが、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデンなどのフッ素樹脂やエチレン-プロピレン-ジエンターポリマーなどのポリオレフィンなどが好適に使用される。

【0032】次に本発明のリチウム電池用電極の製造について説明する。本発明のリチウム電池用電極は上述のように、炭素材料として炭素材料の表面層の構造内にフッ素置換炭素を有するものを用いるものであり、一般に炭素材料の表面にフッ素置換炭素を含む表面層を形成する方法としては次のような方法が考えられる。例えば、1) フッ素或いはフッ素化試薬と炭素材料との反応によるもの、2) フッ素置換アルキル基を有するリチウム化合物などの有機金属化合物やフッ素置換アルキル化試薬と炭素材料との反応によるもの、3) 炭素材料とアルカリ金属等の層間化合物とフッ素置換アルキル基を有する化合物またはフッ素化合物との反応によるもの、4) フッ素置換アルキル基を有する化合物やフッ素化合物のガスを用いた化学蒸着法(CVD)やプラズマ処理によるもの、5) フッ素置換アルキル基を有する化合物やフッ素化合物を含有する電解液中で炭素材料を電気化学的に酸化又は/かつ還元する方法によるもの。

【0033】しかし、例えば、バインダーとして用いられるポリテトラフルオロエチレンと炭素材料とを混合する方法や、ポリフッ化ビニリデンのN-メチルピロリドン溶液と炭素材料とを混合し、N-メチルピロリドンを蒸発させるなどの方法でフッ素置換アルキル基を有する化合物と炭素材料とを混合する場合には、表面層と炭素材料との密着性が十分でなく、リン酸エステルを含む電解液を使用したときのリチウムイオンのドーブ・脱ドーブ効率やエネルギー密度の低下を抑制することができない。

【0034】また、フッ素置換炭素を有する表面層の形成は、炭素材料の表面、特に電気化学的活性部位に行われればよく、表面層が厚くなりすぎた場合はリチウムイオンが透過しにくくなり、これを用いた電気化学装置の性能が低下する。このため、フッ素化試薬との反応により炭素材料を得る場合には、反応量をコントロールして表面層が厚くなりすぎないようにしなければならない。同様に、炭素材料中の炭素全てがフッ素化されたりリチウム1次電池の正極材に使用されるフッ化炭素などは使用できない。

【0035】以上のことを考慮すると、上述のフッ素置換炭素の形成方法のうち、フッ素置換アルキル基を有す

10

20

30

40

50

る化合物やフッ素化合物を含有する電解液中で炭素材料を電気化学的に酸化又は／かつ還元する方法は、リチウムイオンのドーブ・脱ドーブに関わる電気化学活性部位のみにもれなく表面層が形成され则认为られ望ましい。

【0036】本発明による方法では、特に後述するような分子内にフッ素置換アルキル基を有する化合物（以下、フッ素置換化合物と略す）を含有する溶媒であつて、且つ炭素材料にリチウムイオンを十分にドーブ・脱ドーブできる溶媒にリチウムイオンが溶解された電解液を使用して、電極に設置される炭素を一定の電位まで電気化学還元処理することにより形成する。

【0037】ここでフッ素置換化合物としては、フルオロエステル類、フルオロエーテル類、フルオロアミド類、フルオロカーバメート類などが挙げられる。特に好ましくは、フッ素置換炭酸エステルが用いられる。フッ素置換炭酸エステルは、これを含む電解液を使用して表面層を形成した炭素材料を電極に使用した場合、リチウムイオンのドーブ・脱ドーブ量が最も大きくなるため、好ましい。

【0038】フッ素置換炭酸エステルとしては、炭酸メチル-2, 2, 2-トリフルオロエチル、炭酸メチル-2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル、炭酸メチル-2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル、炭酸メチルヘキサフルオロイソプロピル、炭酸エチル-2, 2, 2-トリフルオロエチル、炭酸エチル-2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル、炭酸エチル-2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル、炭酸エチルヘキサフルオロイソプロピル、炭酸ジ-2, 2, 2-トリフルオロエチル、炭酸-2, 2, 2-トリフルオロメチル-2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル等の鎖状のフッ素置換炭酸エステルや、炭酸フルオロエチレン、炭酸-1, 2-ジフルオロエチレン、炭酸-3-フルオロプロピレン、炭酸-3, 3-ジフルオロプロピレン、炭酸-3, 3, 3-トリフルオロプロピレン、炭酸-1, 3, 3-テトラフルオロプロピレン、炭酸-1, 1, 1, 4, 4, 4-ヘキサフルオロ2, 3-ブチレン等の鎖状の炭酸エステル類などを挙げることができ、特に好適なものとして炭酸メチルトリフルオロエチル、炭酸ジトリフルオロエチル、炭酸メチルペンタフルオロプロピル、炭酸-3, 3, 3-トリフルオロプロピレン、炭酸フルオロエチレン、炭酸-3-フルオロプロピレン等が挙げられる。

【0039】電解液におけるフッ素置換化合物の添加量は、フッ素置換化合物の添加量が多いほど、電気化学還元処理の効果が大きくなるが、電解液の電導度が低下するので、そのバランスを考慮し、溶媒全体に対して10から90体積%、好ましくは20から60体積%である。また本発明のリチウム電池用電極の製造方法に使用される電解液は、上述のフッ素置換化合物以外に溶媒と

して、炭素材料にリチウムイオンを十分にドーブ・脱ドーブできる電気化学的安定性に優れる非プロトン性で、電解質塩の溶解性に優れる化合物が含有される。このような特性を有する化合物としては、炭酸エステル類、エステル類、エーテル類、アミド類、環状スルホン化合物が挙げられ、イオン電導度の高い電解液とするために高誘電率溶媒と低粘度溶媒とを混合して用いることが好ましい。

【0040】高誘電率溶媒としては、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ブチレン、炭酸ビニレンなどの環状炭酸エステル、γ-ブチロラクトンなどの環状エステル、N-メチルピロリドンなどの環状アミド、N-メチルオキサゾリジノンなどの環状カーバメート、スルホラン等の環状スルホンなどが挙げられる。低粘度溶媒としては、炭酸ジメチル、炭酸メチルエチル、炭酸メチルプロピル、炭酸ジエチル、炭酸メチルトリフルオロエチル、炭酸ジトリフルオロエチルなどの炭酸エステル類、蟻酸メチル、蟻酸エチル、蟻酸プロピル、蟻酸トリフルオロエチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸トリフルオロエチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピル、トリフルオロ酢酸メチル、トリフルオロ酢酸エチル、トリフルオロ酢酸プロピル、トリフルオロ酢酸トリフルオロエチル、ペンタフルオロプロピオン酸メチル、ペンタフルオロプロピオン酸エチル、ペンタフルオロプロピオン酸プロピル、ペンタフルオロプロピオン酸トリフルオロエチル等のエステル類、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキソラン、ジトリフルオロエトキシエタンなどのエーテル類、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類、メチルジメチルカーバメートなどのカーバメート類など鎖状の低粘度で極性基を有す化合物などが挙げられる。

【0041】高誘電率溶媒は、誘電率は高いが粘度が高く、一方低粘度溶媒は、誘電率は低い低粘度でイオン移動速度が速い。従ってこれら高誘電率溶媒と低粘度溶媒を、最もイオン電導度が高くなるように、好適な混合割合で使用することにより、両者の長所が引き出されて、イオン電導度及び誘電率が高い特性を満足する電解液を得ることができる。高誘電率溶媒と低粘度溶媒を混合する場合は、体積比で9:1から1:9、好適には8:2~2:8の割合で混合して使用する。これによりイオン電導度をそれぞれ単独の場合よりも向上させることができるこのような溶媒に溶解され、電解液に含有される電解質としては、リチウム塩が用いられる。具体的には、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiSO_3CF_3 、 LiAsF_6 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 LiSbF_6 、 LiBPh_4 等が挙げられる。これら電解質を溶解する濃度は、0.1から3モル/リットルであればよく、特に0.5から2モル/リットルが電解液の電導度が高くなるため好ましい。

【0042】本発明のリチウム電池用電極の製造方法に使用される電解液は、炭素材料にリチウムイオンを十分にドーブ・脱ドーブできるものであることが必要であるが、このドーブ・脱ドーブ特性は電極に用いられる炭素の面間隔、結晶子の大きさ、表面積等の構造に関わり、特に炭素の面間隔に大きく依存する。例えば、熱処理温度が700℃程度以上2000℃程度までの非晶質炭素は、面間隔が3.4オングストローム以上あり、リチウムイオンが炭素網面に侵入する抵抗が低いために、電解液選択の幅が広く、前掲の電解液を用いてリチウムイオンをドーブ・脱ドーブすることができる。従って前掲の電解液を用いて、このような非晶質炭素を電気化学的に還元処理することにより、効果的に本発明の炭素材料を製造することができる。特に、高誘電率溶媒に炭酸エステルを使用し、低粘度溶媒に炭酸エステル、エステル、アミドもしくはエーテルを使用し、この両者の混合溶媒からなる電解液を使用して表面層を形成して得られた炭素材料を適用した電池においては、リチウムイオンのドーブ・脱ドーブ量が最も大きくなるため望ましい。

【0043】また、炭素材料として、熱処理温度が2000℃以上の黒鉛類似構造の炭素または黒鉛は、面間隔が3.4オングストローム以下であり、通常の溶媒を使用した電解液で電気化学的処理した場合、充放電時に溶媒の分解を伴う可能性がある。従ってこのような黒鉛類似構造または黒鉛に表面層を形成する際に使用される電解液は、これらの負極にリチウムイオンを十分に充放電できる電解液として、前述の溶媒に炭酸エチレンが含まれる必要がある。この場合、炭酸エチレンの混合量は、溶媒全体に対して10体積%以上、好ましくは20体積%以上とする。

【0044】更に炭酸エチレンは高誘電率溶媒であるので、低粘度溶媒と混合して用いることが好ましく、この場合高誘電率溶媒は、炭酸エチレンのみであってもよいが、炭酸エチレン及び炭酸プロピレン、または炭酸エチレン及び炭酸ブチレン、あるいは炭酸エチレン、炭酸プロピレン及び炭酸ブチレンの組合せの中から選ばれる混合物を用いることも可能である。この場合、炭酸エチレンは高誘電率溶媒に対して少なくとも30体積%以上含まれることが望ましい。30体積%以上とすることにより、炭素材料上で溶媒の分解を抑制することができる。

【0045】以上説明したフッ素置換化合物を含む電解液を用いて炭素材料を一定の電位まで電気化学還元処理するには、一方の電極を炭素材料からなる電極とし、リチウムイオン源になる電極を対極とし、フッ素置換化合物を含む電解液を使用した電気化学装置を作製し、両電極間の電圧が所定の電圧になるまで放電し、次いで所定の電圧になるまで充電することにより行うことができる。この際、炭素材料からなる電極の還元電位が0.1V (L_i/L_{i+} を基準とする) 以下に電気化学還元処

理を行う必要があり、より好ましくは0.05V以下に電気化学還元処理を行う必要がある。還元電位を0.1V以下とすることにより、処理後の炭素材料からなる電極を用いた電池において、本来的にはリチウムイオンを十分にドーブ・脱ドーブできない電解液を用いた場合でも、この電極にリチウムイオンを十分にドーブ・脱ドーブさせることができる。特にリン酸エステルを含有する電解液においても充分なドーブ・脱ドーブ特性を維持することができる。

【0046】尚、炭素材料の表面にフッ素置換炭素を含む表面層が形成されている炭素材料を用いる本発明のリチウム電池用電極は、以上述べたフッ素置換炭素の形成方法によって形成された炭素材料を用いるものに限定されるものではなく、例えば、炭素をフッ化カリウム・フッ化水素 ($KF-2HF$) 浴中で電解する方法や、フッ素ガスで処理する方法によって製造された炭素材料も使用することができる。このような炭素材料は、炭素網面のエッジ部分に直接フッ素が結合した構造を持ち、フッ素の低い表面エネルギーにより反応基質が炭素に接近しにくくなり、「陽極効果」と呼ばれる特異的な電解反応妨害の効果が現れることが知られている(石川延男ら著、化学総説27号、新しいフッ素化学、1980、学会出版センター)。

【0047】更に黒鉛材料のエッジ面に水酸基を導入した後、この水酸基を炭酸ジトリフルオロエチル、炭酸ジペンタフルオロプロピル等のフッ素置換炭酸エステル中でエステル交換する方法も採用することができる。この場合、黒鉛材料のエッジ面に水酸基を導入するためには、水酸化カリウム、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド等の水溶液を用いることができる。またエステル交換の触媒としては炭酸カリウム等のアルカリ塩を用いることができる。

【0048】このようにして得られた炭素材料も、電気化学的還元処理によって得られた炭素材料と同様に、リチウムイオンのドーブ・脱ドーブに関わる電気化学活性部位にもれなく表面層が形成され、リチウム電池用電極として用いたときに電解液の選択性を広げ、且つ充分なエネルギー密度及びサイクル特性を確保することができる。

【0049】次に本発明の電気化学装置について説明する。本発明の電気化学装置は、少なくともリチウムイオンをドーブ・脱ドーブ可能な炭素材料からなる電極と、リチウムイオンの供給源となる対極と、非水溶媒にリチウム塩を溶解した電解液を有する電気化学装置であって、電極として以上説明した炭素材料を使用する。

【0050】ここで炭素材料としては、予めフッ素置換炭素を含有する表面層を形成した炭素材料を使用して電極を作製し電気化学装置を作製してもよい。また電気化学装置を作製した後に、炭素材料からなる電極にフッ素置換炭素を含有する表面層を形成してもよい。即ち、最

最終的に炭素材料からなる電極の表面にフッ素置換炭素を含有する表面層が形成されていればよい。尚、電気化学装置の作製プロセスを簡単にするためには、電気化学装置を作製後、その装置内で電極を構成する炭素材料にフッ素置換炭素を含む表面層を形成することが望ましい。

【0051】このため具体的には、フッ素化合物を含む電解液を使用してこの電気化学装置を作製し、炭素材料からなる電極を前述した一定電圧まで還元処理する。フッ素置換化合物を含む電解液は、前述の炭素電極を作製するときに例示したものが使用される。好適には、電解液に含有されるフッ素置換化合物が前述のフッ素置換炭酸エステルである場合に、炭素材料からなる電極にリチウムイオンのドーブ・脱ドーブが十分に起こるために望ましい。炭素材料からなる電極を還元する電位は前述の炭素電極を作製する電位と同様でよい。

【0052】本発明の電気化学装置の電解液に用いられる非水溶媒としては、本発明による炭素材料の製造方法において用いられたのと同様に、炭酸エステル類、エステル類、エーテル類、アミド類、環状スルホン化合物等の電気化学的安定性に優れる非プロトン性で、電解質塩の溶解性に優れる化合物が含まれることが望ましい。この場合にもイオン電導度の高い電解液とするために高誘電率溶媒と低粘度溶媒とを混合して用いることが好ましい。

【0053】このような溶媒に溶解され、電解液に含有される電解質としては、前述同様リチウム塩が用いられる。具体的には、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiSO_3CF_3 、 LiAsF_6 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 LiSbF_6 、 LiBPh_4 等が挙げられる。これら電解質を溶解する濃度は、0.1から3モル/リットルであればよく、特に0.5から2モル/リットルが電解液の電導度が高くなるため好ましい。

【0054】本発明の電気化学装置における電解液は、好適にはリン酸エステル化合物を含有するものである。これにより電解液が難燃化されて従来の電気化学装置である電池よりも安全性が向上する。リン酸エステル化合物としては、リン酸アルキル、リン酸ハロゲン化アルキル、リン酸アリール、リン酸アミド、ホスファゼン化合物等が挙げられるが、電解液の電導度が低下しないよう、粘度が低く、誘電率が高いものが好ましい。このような化合物として、リン酸トリメチル、リン酸ジメチルエチル、リン酸ジエチルメチル、リン酸トリエチル、リン酸トリプロピル、リン酸トリアイソプロピル、リン酸トリブチル、リン酸トリ(ジメチルアミド)、リン酸トリフェニル、ヘキサメトキシホスファゼントリマー等が挙げられる。リン酸エステル化合物の含有量は1~90%で難燃の効果を示すが、少なすぎると難燃の効果が小さく、大きすぎると電導度に影響するため、5~60%が望ましい。

【0055】本発明の電気化学装置において、予めフッ

素置換炭素を含む表面層を形成した炭素材料を用いて、電気化学装置を作製する場合は、上述したリン酸エステル化合物を含有する電解液を用いて作製するが、電気化学装置構成後に炭素材料の表面に表面層を形成する場合は、前述の炭素材料の製造方法において述べた電解液を用いて還元処理を行った後に、電解液をリン酸エステルを含有するものに置換する。

【0056】この置換方法としては、電池中に最初からあった電解液を一旦廃棄した後に、別のリン酸エステルを含有する電解液を注入してもよいし、また、最初にあった電解液を廃棄することなく別のリン酸エステル又はリン酸エステルを含有する溶媒を添加してもよい。添加の方法は、外部から注入してもよく、また、予め電池内部に設けた液溜に添加する電解液又は溶媒を保存しておき、少なくとも1回の電池充電を行った後に、この液溜を開封して注入する方法でもよい。

【0057】尚、本発明の電気化学装置は、上述した構成を備えていれば電池、コンデンサ等の電気化学装置に適用することができ、例えば、電池に適用した場合、炭素電極を負極とし、リチウムイオン源となる対極を正極とする。但し、リチウムイオン源が金属リチウムの場合には、炭素電極が正極、金属リチウムが負極となる。また、電池の形状形態は特に限定されず、円筒型、角型、コイン型、カード型、大型など様々な形状、形態等をとることができる。

【0058】

【実施例】以下に実施例を示して、具体的に本発明を説明する。まず実施例の電池を以下のように作製した。

実施例1、2

1) 炭素電極の作製

ポリフッ化ビニリデン(0.25g)を溶解したN-メチルピロリドン溶液(5ml)に、炭素材料の粉末(4.75g)を加えてよく混合しペースト状にしたものを、銅箔上に塗布、乾燥した後に、コイン(直径10mm)に打ち抜いて炭素電極を得た。炭素材料としては(002)面間隔が3.37Åの人造黒鉛(実施例1)又はフェノール樹脂を1000℃で焼成した非晶質炭素(実施例2)を用いた。

2) 炭素電極の電気化学還元処理

上記炭素電極を更に150℃で真空乾燥した後、図1に示す文鎮型電池試験セルを用いて、負極7に金属リチウム、正極4に炭素電極をセパレーター6(セルガード3501)を介して対向させて、表1に示す電解液Aを0.2ml加えて電池を作製した。この電池を、0.25mAの電流で両極間の電圧が0Vになるまで放電し、1.5Vになるまで充電して炭素電極の電気化学的酸化還元処理を行った。実施例1では、電解液Aとして、炭酸エチレン(ECと略す。)と、炭酸メチルエチル(MECと略す。)と、炭酸メチルトリフルオロエチル(MFECと略す。)の体積比5:3:2の混合溶媒に、L

iPF₆を1モル/リットル溶解した電解液 (EC+MEC+MFEC(5:3:2)/LiPF₆(1M)と略す。)を使用した。

【0059】実施例2では、電解液Aとして、炭酸プロピレンと炭酸メチルエチルと炭酸メチルトリフルオロエチルの体積比5:3:2混合溶媒にLiPF₆を1モル/リットル溶解した電解液 (PC+MEC+MFEC(5:3:2)/LiPF₆(1M)と略す。)を使用した。

3) 電池の作製

2) で電気化学的酸化還元処理を行った炭素電極を、10mlの炭酸ジメチル中で1分間撹拌した後によく液を切る操作を3回繰り返して電極に付着した電解液Aを洗浄した。次に、炭素電極を、電解液B中で1分間撹拌した後によく液を切る操作を3回繰り返して、炭素電極に電解液Bを充分にしみこませた。この炭素電極、電解液Bを使用して電池を作製した。

*

No.	電極	電気化学処理用電解液	容量測定電池の電解液
		電解液A	電解液B
実施例1	黒鉛電極	EC+MEC+MFEC	EC+MEC+TMPA
比較例1	黒鉛電極	—	EC+MEC
比較例2	黒鉛電極	—	EC+MEC+TMPA
比較例3	黒鉛電極	EC+MEC	EC+MEC+TMPA
実施例2	非晶質炭素電極	PC+MEC+MFEC	PC+MEC+TMPA
比較例4	非晶質炭素電極	—	PC+MEC
比較例5	非晶質炭素電極	—	PC+MEC+TMPA

【0063】以上のように作製した実施例1、2の電池を用いて、以下のように電池のサイクル試験を行った。サイクル試験は、0.25mAの定電流で、0Vまで放電し1.5Vまで充電するサイクルを9回行った。このように充放電を行ったときの黒鉛電極あたりの容量のサイクル変化を図2(実施例1)及び図3(実施例3)に示す。尚、図にはサイクル1回目として炭素電極を還元処理を行った時のリチウムイオンの容量を記した。

比較例1

電極として電気化学処理を施さない黒鉛電極を使用し、電解液として、ECとMECの体積比1:1の混合溶媒にLiPF₆を1モル/リットル溶解した電解液 (EC+MEC(1:1)/LiPF₆(1M)と略す。)を使用して電池を作製した。得られた電池の充放電を行ったときの黒鉛電極あたりの容量のサイクル変化を図2に示す。

比較例2

比較例1と同様の黒鉛電極を使用し、電解液として、実施例1と同様の電解液 (EC+MEC+TMPA(5:3:2)/LiPF₆(1M))を使用して電池を作製した。得られた電池の充放電を行ったときの黒鉛電極あたりの容量のサイクル変化を図2に示す。

比較例3

*【0060】実施例1では、電解液Bとして、炭酸エチレンと、炭酸メチルエチルと、リン酸トリメチル (TMPAと略す。)の体積比5:3:2の混合溶媒にLiPF₆を1モル/リットル溶解した電解液 (EC+MEC+TMPA(5:3:2)/LiPF₆(1M)と略す。)を使用して電池を作製した。実施例2では、電解液Bとして炭酸プロピレンと炭酸メチルエチルとリン酸トリメチルの体積比5:3:2の混合溶媒にLiPF₆を1モル/リットル溶解した電解液 (PC+MEC+TMPA(5:3:2)/LiPF₆(1M)と略す。)を使用して電池を作製した。

【0061】実施例1及び2、比較例1~5で用いた電解液A、Bを表1にまとめた。

【0062】

【表1】

炭素として人造黒鉛を使用し、電解液Aとして、ECとMECの体積比1:1の混合溶媒にLiPF₆を1モル/リットル溶解した電解液 (EC+MEC(1:1)/LiPF₆(1M))を使用して電気化学還元処理を行って得られた黒鉛電極を使用し、電解液Bとして、実施例1と同様の電解液 (EC+MEC+TMPA(5:3:2)/LiPF₆(1M))を使用して電池を作製した。得られた電池の充放電を行ったときの黒鉛電極あたりの容量のサイクル変化を図2に示す。

【0064】図2からも明らかなように、リン酸トリメチルを添加した電解液を使用した電池(比較例2)では、リン酸トリメチルを添加しない電解液を使用した電池(比較例1)と比較して容量が低下しているが、リン酸トリメチルを添加した電解液を使用した電池でも本発明の方法により処理した炭素電極を用いた場合には(実施例1)、比較例1と同等の容量を示した。また炭素電極に充分にリチウムイオンのドーブ・脱ドーブができるが、フッ素置換炭酸エステルを含まない電解液 (EC+MEC(1:1)/LiPF₆(1M))で炭素電池を電気化学的処理した場合には(比較例3)、容量が低下した。

比較例4

炭素として非晶質炭素を使用し、電気化学処理を施さない非晶質炭素電極を使用し、電解液Bとして、PCとM

ECの体積比1:1の混合溶媒に LiPF_6 を1モル/リットル溶解した電解液(PC+MEC(1:1)/ LiPF_6 (1M))を使用して電池を作製した。得られた電池の充放電を行ったときの非晶質炭素電極あたりの容量のサイクル変化を図3に示す。

比較例5

比較例4と同様の非晶質炭素電極を使用し、電解液Bとして、実施例2と同様の電解液(PC+MEC+TMPA(5:3:2)/ LiPF_6 (1M))を使用して電池を作製した。得られた電池の充放電を行ったときの非晶質炭素電極あたりの容量のサイクル変化を図3に示す。

【0065】炭素として非晶質炭素電極を用いた場合にも、黒鉛電極の場合と同様に、リン酸トリメチルを添加した電解液を使用した電池(比較例5)では、容量が低下したが、フッ素置換炭酸エステルを含む電解液で電気化学的還元処理した電極を用いた電池(実施例2)では、リン酸トリメチルを含まない電解液を使用した電池(比較例4)と同等の容量を示した。

実施例3、4

1) フッ素置換炭素を含む表面層を形成した炭素材料の化学的合成(エステル交換法)

実施例1と同じ人造黒鉛の粉末を20% KOH水溶液中で90℃で1時間加熱し、黒鉛のエッジ面に水酸基を導入した炭素材料(以下、これを酸化黒鉛と呼ぶ)を得た。この酸化黒鉛を中和、乾燥した後、0.9gを炭酸ジトリフルオロエチル9gに加え、更に触媒として炭酸カリウム6mgを加え、90℃で6時間加熱し、エステル交換反応により酸化黒鉛上の水酸基を炭酸トリフルオロエチル基に交換した(以下、これを炭酸トリフルオロエチル化黒鉛と呼ぶ)。この炭酸トリフルオロエチル化黒鉛を水洗後、乾燥して試料とした。

*

No.	電極	電池の電解液
実施例3	炭酸トリフルオロエチル化黒鉛	EC+MEC+TMPA
実施例4	炭酸トリフルオロエチル化黒鉛	EC+MEC
実施例5	表面フッ素化黒鉛	EC+MEC+TMPA
実施例6	表面フッ素化黒鉛	EC+MEC

【0068】以上のように作製した実施例3～6の電池を用いて、実施例1と同様に電池のサイクル試験を行った。充放電を行ったときの黒鉛電極あたりの容量のサイクル変化を図4(実施例3、4)及び図5(実施例5、6)に示す。また比較のために、人造黒鉛電極及び電解液として(EC+MEC(1:1)/ LiPF_6 (1M))を使用した比較例1のサイクル変化も合わせて示した。

【0069】図4及び図5から明らかなように、フッ素置換炭素を含む表面層を化学的方法で形成した炭素からなる電極を用いた場合も、フッ素置換炭酸エステルを含む電解液で電気化学的還元処理を行った炭素電極を用いた場合と同様にリン酸トリメチルを含んだ電解液を使用した電池はリン酸トリメチルを含まない電解液を使用し

*2) 電池の作製

ポリフッ化ビニリデン(0.25g)を溶解したN-メチルピロリドン溶液(5ml)に、1)で合成した炭酸トリフルオロエチル化黒鉛の粉末(4.75g)を加えよく混合しペースト状にしたものを、銅箔上に塗布、乾燥した後、コイン(直径10mm)に打ち抜いて炭素電極を得た。この電極と実施例1の電解液Bと同様の電解液(EC+MEC+TMPA(5:3:2)/ LiPF_6 (1M))(実施例3)又は比較例1の電解液Bと同様の電解液(EC+MEC(1:1)/ LiPF_6 (1M))(実施例4)を使用して電池を作製した。

実施例5、6

1) フッ素置換炭素を含む表面層を形成した炭素材料の化学的合成(フッ素との反応による方法)

容量100mlのステンレスオートクレーブ中に実施例1と同じ人造黒鉛粉末1gを入れ、真空引きしながら200℃に加熱し、オートクレーブ内部を乾燥した。常温に戻した後、0.1気圧の F_2 ガスをオートクレーブ内に導入し密閉した後、さらに200℃に加熱し、表面にのみフッ素を導入した黒鉛(以下、表面フッ素化黒鉛と呼ぶ)を得た。これを水洗、乾燥して試料とした。

2) 電池の作製

1)で合成した表面フッ素化黒鉛の粉末を用いて、実施例3と全く同様に電極を製造した。この電極と電解液として(EC+MEC+TMPA(5:3:2)/ LiPF_6 (1M))(実施例5)又は(EC+MEC(1:1)/ LiPF_6 (1M))(実施例6)を使用して電池を作製した電池を作製した。

【0066】実施例3～6で用いた電解液Bを表2にまとめた。

【0067】

【表2】

た電池とほぼ同等の容量を示した。

実施例7

実施例1と同様の電解液(EC+MEC+MEC(5:3:2)/ LiPF_6 (1M))を用いて電気化学還元処理した黒鉛電極をMECで洗浄し、常温で真空乾燥してサンプルを得た。この炭素電極の表面をXPSにて測定した結果を図6に示す。

比較例6

比較例3と同様の電解液(EC+MEC(1:1)/ LiPF_6 (1M))を用いて電気化学還元処理した黒鉛電極をMECで洗浄し、常温で真空乾燥してサンプルを得、XPSで測定した結果を図7に示す。

【0070】図7では黒鉛とバインダーとして用いたポリフッ化ビニリデン(PVDF)に起因するピークのみ

が観察された。これに対し、図6では黒鉛とPVDFに起因するピークの他、フッ素置換炭素に起因する293.57 eVのC1sのピークが観測された。このことから電解液 (EC+MEC+MFEC(5:3:2)/LiPF₆(1M)) にて電気化学還元処理した黒鉛電極上にはフッ素置換炭素を含む表面層が形成され、電解液 (EC+MEC(1:1)/LiPF₆(1M)) を用いて電気化学還元処理した黒鉛電極にはこのような表面層は生成されなかったことがわかる。

【0071】以上のことから、フッ素置換炭酸エステル化合物を含む非水溶媒にリチウム塩を溶解した電解液を使用して電気化学的還元処理を行った炭素電極の製造方法の有効性が明らかになった。また、リン酸トリメチルを添加した電解液を用いる電池では、予めフッ素置換炭酸エステル化合物を含む電解液で電気化学還元処理することが効果的であることが明らかになった。

実施例8、9

本発明の電気化学装置に用いる電解液の燃焼性を以下の

No	電解液	燃焼長 (cm)
実施例8	EC+MEC+TMPA(5:3:2)/LiPF ₆ (1M)	~0
実施例9	PC+MEC+TMPA(5:3:2)/LiPF ₆ (1M)	~0
比較例7	EC+MEC(1:1)/LiPF ₆ (1M)	30
比較例8	PC+MEC(1:1)/LiPF ₆ (1M)	30

【0075】表3からも明らかなように、リン酸トリメチルを20%含む電解液は燃焼性が高く、着火してもすぐに消化したのに対して、比較例7、8の電解液は燃焼が持続しセパレータがすべて燃焼した。このことからリン酸トリメチルを含む電解液を使用した電池は安全性が高くなることが容易に推測できる。以上の実施例からも明らかなように、フッ素置換炭素を含む表面層が形成された炭素材料からなる電池と、リン酸トリメチルを添加した電解液を組合せることにより、安全でしかもサイクル特性の優れた電気化学装置を構成することができる。

【0076】

【発明の効果】以上の説明からも明らかなように、本発明によれば、炭素材料からなる電極を特定の電解液で電気化学的酸化・還元処理することにより、炭素材料の表面に特定の表面層を形成したため、従来使用すると炭素電極上で分解反応が生じるためリチウムイオンのドーブ・脱ドーブが十分にできなかった電解液を使用しても、リチウムイオンのドーブ・脱ドーブが十分にできる。従って、電解液の溶媒にリン酸エステル等を適宜混合し、電池などの電気化学装置の難燃化を図ることができる。

【0077】また、本発明の電気化学装置及びその製造方法によれば、予め炭素電極に対してフッ素置換炭酸エステルを含有する電解液を用いて電気化学装置の充電を行って炭素電極を電気化学的還元処理することにより、その後電解液の組成を本来ならば炭素電極に対して十分にリチウムイオンをドーブ・脱ドーブできない電解液に置換しても、変更前の電解液のみを用いている場合と同

ように評価した。

【0072】セパレータ用マニラ紙を幅1.5cm、長さ30cm、厚さ0.04mmの短冊状に切断し、これを電解液が入ったビーカーに1分以上浸した。マニラ紙から滴り落ちる過剰の試料をビーカー壁で拭き、マニラ紙を2.5cm間隔で支持針を有するサンプル台の支持針に刺して水平に固定した。マニラ紙とサンプル台を25cm×25cm×50cmの金属製の箱に入れ、一端にライターで着火し、マニラ紙の燃えた長さを各3回測定した。3回の測定値の平均値を表3に示した。

【0073】電解液としては、(EC+MEC+TMPA(5:3:2)/LiPF₆(1M)) (実施例8) 又は (PC+MEC+TMPA(5:3:2)/LiPF₆(1M)) (実施例9) を用いた。また比較例として電解液 (EC+MEC(1:1)/LiPF₆(1M)) (比較例7) 及び電解液 (PC+MEC(1:1)/LiPF₆(1M)) (比較例8) を使用した。

【0074】

【表3】

等の特性を有する電気化学装置を得ることができる。従って、置換後の電解液として自己消火性を有するリン酸エステルを含む電解液を用いることができるため、安全性の高い電気化学装置を作製するのに有効である。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の炭素材料からなる電極を製造するための文鎖型電池試験セルを示す図。

【図2】 黒鉛電極を用いた電池におけるサイクル特性を示す図。

【図3】 非晶質電極を用いた電池におけるサイクル特性を示す図。

【図4】 炭酸トリフルオロエチル炭素からなる電極を用いた電池におけるサイクル特性を示す図。

【図5】 表面フッ素化炭素からなる電極を用いた電池におけるサイクル特性を示す図。

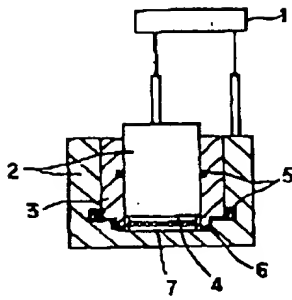
【図6】 本発明の実施例による電気化学的還元処理を行った黒鉛のC1sスペクトル。

【図7】 比較例による黒鉛のC1sスペクトル。

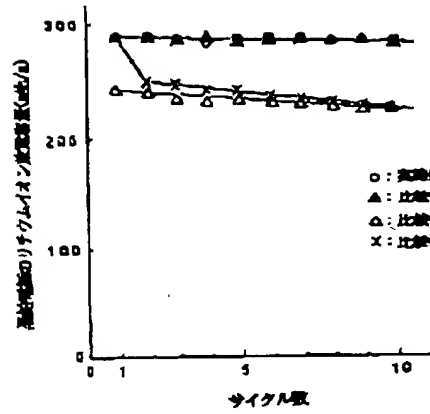
【符号の説明】

- 1.....充放電装置
- 2.....電極
- 3.....テフロン絶縁材
- 4.....正極 (炭素電極)
- 5.....Oリング
- 6.....セパレータ
- 7.....負極 (金属リチウム)

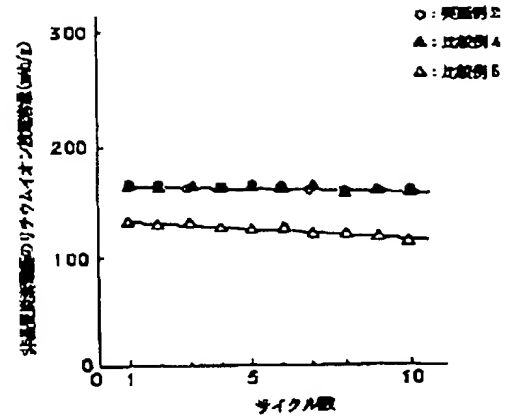
【図1】



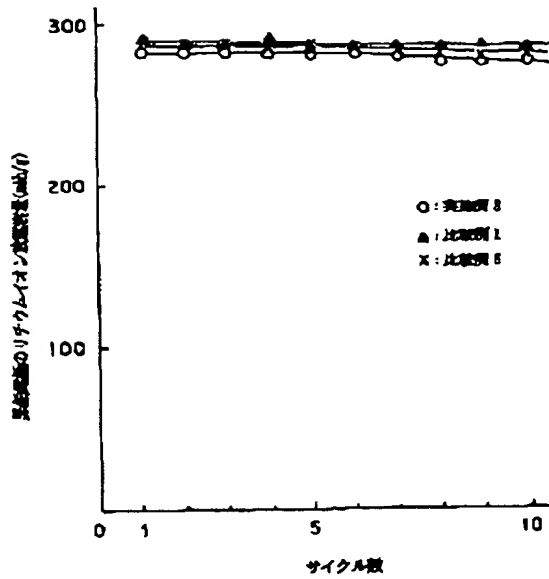
【図2】



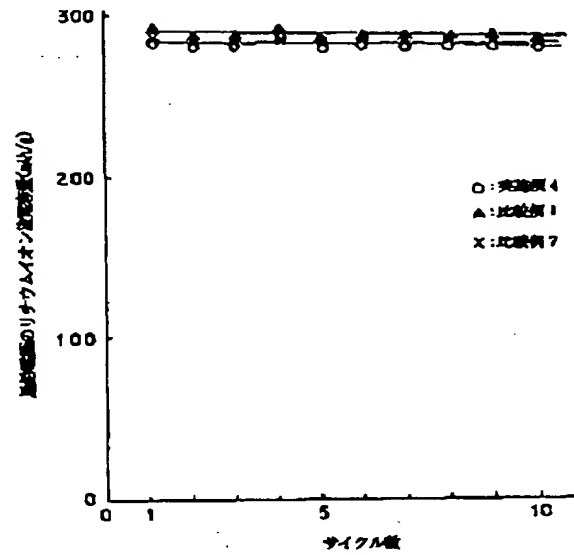
【図3】



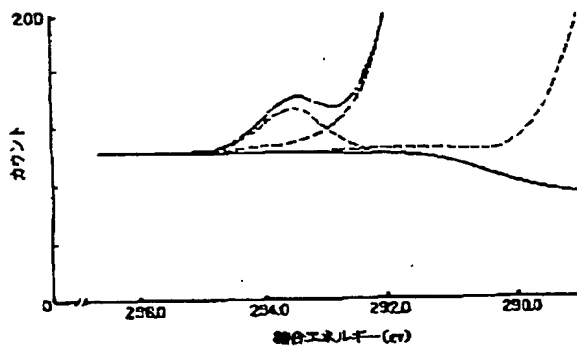
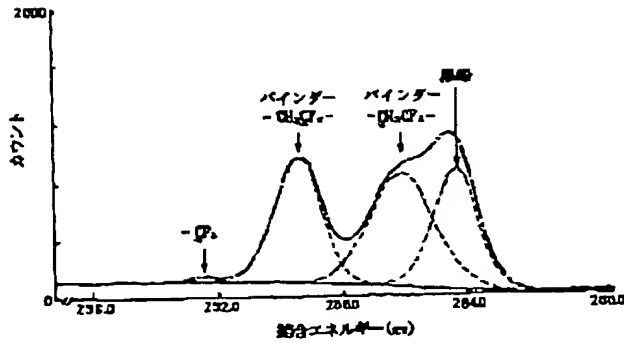
【図4】



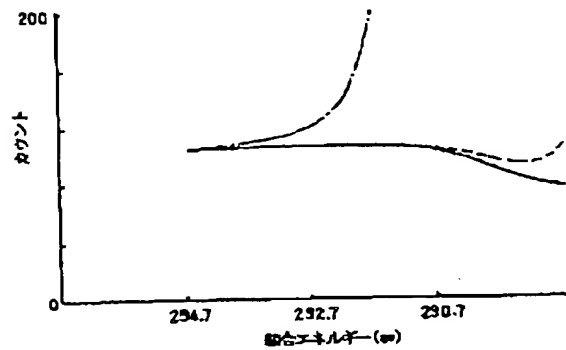
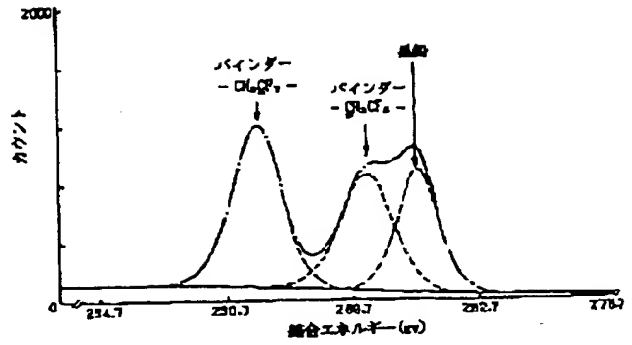
【図5】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(72)発明者 藤田 茂
東京都品川区北品川六丁目7番35号 ソニ
ー株式会社内

(72)発明者 小丸 篤雄
東京都品川区北品川六丁目7番35号 ソニ
ー株式会社内